

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **11-323793**

(43)Date of publication of application : **26.11.1999**

---

(51)Int.Cl. D21H 27/00  
C09D129/04  
C09D133/02  
// C09J 7/00

---

(21)Application number : **10-152145**

(71)Applicant : **NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO LTD:THE**

(22)Date of filing : **15.05.1998**

(72)Inventor : **KANDA TAIJI  
SAEKI MASARU**

---

(54) **RELEASE PAPER**

**BEST AVAILABLE COPY**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a release paper capable of preventing permeation of a releasing agent due to excellent barrier properties, having excellent releasability by preparing a composition obtained by mixing a carboxy group-containing polyvinyl alcohol-based resin having a specific viscosity with a prescribed polyacrylate.

**SOLUTION:** A polyvinyl alcohol-based resin having 0.1-10 mol% carboxy group content, 1-40 mPa.s viscosity of 10 wt.% aqueous solution at  $2.5 \times 10^5$  sec<sup>-1</sup> shear rate at 40°C in an amount of 100 pts.wt. is mixed with 0.1-20 pts.wt. of a polyacrylate such as sodium, potassium or ammonium polyacrylate having 500-30,000 degree of polymerization to prepare a composition. A base paper such as (semi)glassine paper, etc., is coated with 0.1-10 g/m<sup>2</sup> calculated as a solid content of a coating solution having 0.1-20 % of the composition and provided with a layer of a releasing agent such as a silicone-based resin, etc., to give the objective release paper.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

Japanese Unexamined Patent Publication No. 323793/1999

Date of Publication: November 26, 1999

Japanese Patent Application No. 152145/1998

Date of Application: May 15, 1998

Applicant: The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.

[Document Name]

SPECIFICATION

[Title of the Invention]

RELEASE PAPER

[CLAIMS]

1. A release paper which comprises a base paper and a resin composition (a) applied thereon comprising a polyvinyl alcohol resin having a carboxyl group and a polyacrylate.

2. A release paper which comprises a base paper and a resin composition (a) applied thereon comprising 100 parts by weight of a polyvinyl alcohol resin having a carboxyl group and 0.1 to 20 parts by weight of a polyacrylate.

3. The release paper of Claim 1 or 2, wherein the content of the carboxyl group within said polyvinyl alcohol resin having a carboxyl group is 0.1 to 10 % by mol.

4. The release paper of Claim 1, 2 or 3, wherein viscosity of a 10 % by weight aqueous solution of said polyvinyl alcohol resin having a carboxyl group under a shearing rate of  $2.5 \times 10^5 \text{sec}^{-1}$  at 40°C is 1 to 40 mPa·s.

[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]

[0001]

[Technical Field of the Invention]

The present invention relates to a release paper and more specifically to a release paper having a base paper such as a glassine paper, which is excellent in releasability, recycling property and solvent resistance property (to the applied releasing agent).

[0002]

[Prior Art]

Conventionally, a release paper is used in many fields as a substrate of, for example, an adhesive label, adhesive tape and adhesive sheet. Generally, a release paper has a constitution in which a layer of a releasing agent is formed on the surface of a base paper. In order to prevent the releasing agent from permeating into a base paper and preferably to form a layer of a releasing agent on the surface of the base paper, a process of forming a layer of a polyolefin resin such as polyethylene or a process of forming a barrier layer of, for example, polyvinyl alcohol resin, carboxymethyl cellulose, gasein and polyacetic vinyl emulsion is conducted.

[0003]

[Problems to be Solved by the Invention]

However, although the barrier effect is sufficient when a polyolefin resin layer is formed, disposing the resin is a big problem in view of recycling papers these days. On the other hand, in the conventional case wherein a layer of, for example, a polyvinyl alcohol resin is formed, although the problem of recycling is cleared, barrier property is insufficient. Therefore, a release paper which has a barrier layer which satisfies both recycling property and barrier property, and is also excellent in releasability is desired

[0004]

[Means to Solve the Problem]

As a result of an intensive study in view of the problem, the present inventors have found that a release paper which comprises a base paper and a resin composition (a) applied thereon comprising a polyvinyl alcohol resin having a carboxyl group and a polyacrylate can solve the above-mentioned problem and completed the present invention.

[0005]

[Embodiments of the Invention]

The present invention is described specifically as follows. The release paper of the present invention comprises a base paper and a resin composition (a) applied thereon comprising a polyvinyl alcohol resin having a carboxyl group and a polyacrylate. The polyvinyl alcohol resin having a carboxyl group is not limited as long as a polyvinyl alcohol resin which has a carboxyl group is used. A process of preparing the polyvinyl alcohol resin having a carboxyl group is not limited, either. Examples of the process are a process wherein a copolymer is obtained from an unsaturated monomer having a carboxyl group and a vinyl ester compound and then the copolymer is hydrolyzed, and a process wherein a monomer having an oxyalkylene group is graft-polymerized to a polyvinyl alcohol resin having a carboxyl group. The former method is more practical from the view point of preparation and property of the resin.

[0006]

Hereinafter, the former process is explained concretely. Examples of the unsaturated monomer having a carboxyl group are

monomers such as ethylene-type unsaturated dicarboxylic acid (maleic acid, fumaric acid and itaconic acid), ethylene-type unsaturated carboxylic acid monoester (maleic acid monoalkyl ester, fumaric acid monoalkyl ester and itaconic acid monoalkyl ester), ethylene-type unsaturated dicarboxylic acid diester (maleic acid dialkyl ester, fumaric acid dialkyl ester and itaconic acid dialkyl ester), ethylene-type unsaturated carboxylic acid anhydride (maleic anhydride and itaconic anhydride) and (meth) acrylic acid, and salts thereof. Of these, ethylene-type unsaturated carboxylic acid monoester or the salt thereof is preferably used.

[0007]

Examples of the vinyl ester compound are vinyl formate, vinyl acetate, vinyl propionate, vinyl butyrate, vinyl caprate, vinyl laurate, vinyl versatate, vinyl palmitate and vinyl stearate. These compounds are used alone or a combination of them can be used. Of these, vinyl acetate is particularly high in practicability.

[0008]

In the present invention, other than the above monomers having a carboxyl group and vinyl ester compounds, a polymerization can be carried out in the presence of at most 50 % by mol of copolymerizable monomers (with vinyl esters) such as allyl esters of saturated carboxylic acid (such as allyl stearate, allyl laurate, palm oil fatty acid allyl ester, allyl octylate and allyl butyrate),  $\alpha$ -olefin (such as ethylene, propylene,  $\alpha$ -hexene,  $\alpha$ -octene,  $\alpha$ -decene,  $\alpha$ -dodecene,  $\alpha$ -hexadecene and  $\alpha$ -octadecene), alkyl vinyl ether (such as propyl vinyl ether, butyl vinyl ether, hexyl vinyl ether, octyl vinyl ether, decyl vinyl ether, dodecyl vinyl ether, tetradecyl vinyl ether, hexadecyl vinyl ether

and octadecyl vinyl ether), alkyl allyl ethers (such as propylallyl ether, butylallyl ether, hexylallyl ether, octylallyl ether, decylallyl ether, dodecyl allyl ether, tetradecyl allyl ether, hexadecyl allyl ether and octadecylallyl ether), furthermore (meth)acrylamide, (meth)acrylonitrile, (meth)allyl sulfonate, ethylene-type unsaturated sulfonate, styrene and vinyl chloride. The copolymerization process is not limited and known polymerization processes can be carried out. A solution polymerization in which alcohol such as methanol and ethanol is used as a solvent is usually carried out.

[0009]

In the above process, any process can be used as the process for charging monomers, such as a process in which the whole amount of vinyl ester compound and a part of the above unsaturated monomers having a carboxyl group are charged and then a polymerization is started, and the rest of the unsaturated monomers are added continuously or separately during the polymerization, and a process in which a whole amount of the above unsaturated monomers having a carboxyl group is charged. The copolymerization reaction is carried out using known radical polymerization catalysts, such as azobisisobutyronitrile, acetyl peroxide, benzoyl peroxide and lauroyl peroxide. The reaction temperature is selected from the range of 50°C to boiling point.

[0010]

The copolymer obtained by the above process is subsequently hydrolyzed to become a polyvinyl alcohol resin having a carboxyl group. The copolymer is dissolved in alcohol, acetic ester or a mixture thereof and then hydrolyzed in the presence of an alkali catalyst. Examples of

the alcohol are methanol, ethanol and butanol. Examples of the acetic ester are methyl acetate and ethyl acetate. The concentration of the copolymer within the alcohol is selected from the range of 20 to 50 % by weight. As the hydrolysis catalyst, an alkali catalyst such alkali metal hydroxide or alcoholate, for example, sodium hydroxide, potassium hydroxide, sodium methyllate, sodium ethyllate and potassium methyllate must be used. An amount of the catalyst used is required to be 1 to 100 mmol per equivalent based on the vinyl ester compound.

[0011]

In this case, the hydrolysis temperature is not limited, and is usually selected from the range of 10 to 70°C and preferably 30 to 40°C. The reaction is usually carried out over 2 to 3 hours and a hydrolysis degree is selected from the range of preferably 10 to 100 % by mol, more preferably 50 to 100 % by mol and most preferably 70 to 100 % by mol. Moreover the process in which a vinyl alcohol component is compounded is not limited to the above processes and a process in which a polyvinyl alcohol (a partial hydrolyzed compound or a completely hydrolyzed compound) is subsequently reacted with an oxidized alkylene compound can also be carried out. In this way, the polyvinyl alcohol resin having a carboxyl group can be obtained. The content of the carboxyl group is preferably 0.1 to 10 % by mol and more preferably 0.5 to 5 % by mol. When the content of the carboxyl group is less than 0.1 % by mol, solvent resistance property of the applied solvent to the releasing agent is likely to be low. On the other hand, when the content of the carboxyl group is more than 10 % by mol, solubility as a coating solution is likely to be poor, which is unpreferable.

[0012]



In the present invention, it is preferable that viscosity of 10 % by weight aqueous solution of the polyvinyl alcohol resin having a carboxyl group under a shearing rate  $2.5 \times 10^5 \text{sec}^{-1}$  at 40°C is preferably 1 to 40 mPa·s (more preferably 5 to 30 mPa·s). When viscosity of the aqueous solution is less than 1 mPa·s, barrier property of the paper decreases and consequently the amount of the releasing agent permeating into the paper increases. On the other hand, when viscosity of the aqueous solution is more than 40 mPa·s, coating property of the coating solution decreases, which is unpreferable. Examples of the polyacrylate which is compounded with the above polyvinyl alcohol resin having a carboxyl group are sodium polyacrylate, potassium polyacrylate and ammonium polyacrylate. The polymerization degree of the polyacrylic acid is preferably 500 to 30000 and more preferably 1000 to 7000, but is not limited thereto.

[0013]

In the present invention, a resin composition (a) which comprises a polyvinyl alcohol resin having a carboxyl group and a polyacrylate is used. The amount of the compounded polyacrylate is preferably 0.1 to 20 parts by weight, more preferably 1 to 7 parts by weight and most preferably 2 to 5 parts by weight based on 100 parts by weight of the polyvinyl alcohol resin having a carboxyl group. When the amount of the compounded polyacrylate is less than 0.1 parts by weight, an effect of compounding a polyacrylate is poor. On the other hand, when the amount of the compounded polyacrylate is more than 20 parts by weight, barrier property of the paper decreases and consequently an amount of the releasing agent permeating into the paper increases and at the same time adhesion with the releasing agent applied thereon

decreases, which is unpreferable.

[0014]

When applying the resin composition (a) on the base paper, it is used generally in the form of an aqueous solution, but it can also be used in a solvent form. The type of solvent is suitably selected according to the property of the polyvinyl alcohol resin having a carboxyl group and the compounding ratio of the polyvinyl alcohol resin having a carboxyl group and polyacrylate. For example, since a polyvinyl alcohol resin having a carboxyl group which has a relatively low hydrolysis degree is obtained in a paste form, the solution used in polymerization or hydrolysis can be used as it is or solvent can be replaced if needed.

[0015]

The process of preparing the coating solution is not limited and water (or solvent) and the above resin composition (a) are mixed together. The concentration of the resin composition (a) is accordingly controlled, but is usually selected from the range of about 0.1 to 20 % by weight and preferably about 1 to 10 % by weight from the viewpoint of workability. Moreover, in the present invention, known additives such as a hydration resistance agent, for example, glyoxal, epichlorohydrin, zirconium ammonium carbonate, tetra-n-butyl titanate, tetra-n-isopropyl titanate and urea resin, defoaming agent, surfactant, antiseptics, insecticide, rust-proofer and thickener can be added to the coating solution if necessary. Furthermore, another paper processing agent such as another known polyvinyl alcohol, starch, carboxymethyl cellulose, acrylic latex, and SBR latex can also be mixed, within the range which does not spoil the feature of the present invention.

[0016]

In this way, the coating solution is applied on the base paper. In the applying process, any of known methods such as size press coat, roll coater method, air doctor method, blade coater method, and gate roll coater method is adopted. The amount of the coating solution is adjusted so that the sum of the polyvinyl alcohol resin having a carboxyl group and a fluoro compound having a hydrophilic group becomes preferably about 0.1 to 10 g/m<sup>2</sup> (converted to solid content) and most preferably about 0.5 to 5 g/m<sup>2</sup> (converted to solid content). The base paper used is not limited. Examples thereof are glassine paper, semi-glassine paper, kraft paper, Japanese paper, wood free paper and nonwoven fabric, and of these, glassine paper and semi-glassine paper are preferably used. In this way, a layer of the resin composition (a) is formed on the base paper and a layer of the releasing agent is formed further on the surface thereof to become release paper. The releasing agent is not limited and for example, silicone resin and fluorine resin are used.

[0017]

[Examples]

Hereinafter, the present invention is explained concretely by Examples. In Examples, "part(s)" and "%" represent a weight standard unless specifically stated.

[0018]

Example 1 [Preparation of a polyvinyl alcohol resin having a carboxyl group]

A polymerization vessel was charged with 500 parts of vinyl acetate, 3.4 parts of maleic acid and 85 parts of methanol and then the temperature inside of the vessel was raised in a nitrogen gas current

while stirring, being refluxed at 60°C for 30 minutes. 0.08 % by mol of azobisisobutyronitrile based on vinyl acetate was added and a methanol solution of maleic acid was dropped thereto so that the charged modification degree became 1.0 % by mol, carrying out the polymerization reaction for 6 hours. After the reaction was completed, methanol vapor was blown into the vessel to eliminate unreacted monomers, obtaining a methanol solution of the copolymer. Next, the obtained methanol solution was diluted to 40 % by methanol. Further, 40 % by mmol of sodium hydroxide based on vinyl acetate within the copolymer was added to hydrolyze the copolymer. The hydrolyzed compound obtained was filtered and then was dried at 70°C, obtaining a polyvinyl alcohol resin having a carboxyl group (hydrolysis degree of 94.0 % by mol). Viscosity of 10 % by weight aqueous solution of the obtained polyvinyl alcohol resin having a calboxyl group under a shearing rate of  $2.5 \times 10^5 \text{sec}^{-1}$  at 40°C was measured with the Herkules-type rotational viscometer (made by Mitsui Electronic Technology Co., Ltd.) and was found to be 20 mPa·s.

[0019]

6.00 parts of the above polyvinyl alcohol resin having a carboxyl group and 0.12 part of sodium polyacrylate (polymerization degree of 3000) (2 parts of sodium polyacrylate based on 100 parts of a polyvinyl alcohol resin having a carboxyl group) were dissolved in 93.88 parts of water to obtain a coating solution. The coating solution was applied on one side of glassine paper having a basis weight of 65 g/m<sup>2</sup> and an air permeability of 100 seconds so that the applied amount was 0.7 g/m<sup>2</sup> converted to a solid content of resin. The paper was dried at 105°C for 2 minutes with a cylindrical rotation-type dryer and then was

passed through a supercalender (temperature: 80°C, linear pressure: 40 kg/cm). Subsequently, after applying a releasing agent solution (100 parts of electron ray curing non-solvent silicone [made by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 『X-52-131』] and 30 parts of platinum catalyst) so that the applied amount was 1.0 g/m<sup>2</sup> converted to solid content, a layer of the releasing agent was formed by irradiating electron ray thereon, obtaining a release paper.

[0020]

Regarding the obtained release paper, barrier property (air permeability) and releasing property were evaluated according to the following manner.

(Barrier property)

A sample piece of the paper was fixed to Oken type air permeability test machine (made by Asahi Seiko Co., Ltd) and the time (seconds) required for 100 ml of air to pass through the paper was measured based on the air permeability of JIS P 8117.

(Releasing property)

An acrylic emulsion adhesive agent (made by Nippon Carbide Industries Co., Inc. 『Nikazol L-145』) was applied on the surface of the releasing agent layer of the release paper so that the applied amount became 25 g/m<sup>2</sup> with a reverse roll coater. After drying with hot air at 130°C, a wood free paper having a basis weight of 65 g/m<sup>2</sup> was pasted together. Releasing strength (g/50mm) when peeling the paper at the rate of 0.3 m/min in the standard condition was measured and evaluated as follows.

○ --- less than 100 g/50mm

△ --- 100 to 200 g/50mm

X--- 200 g/50mm or more

The obtained release paper dissolved in water easily by the usual recycling process. Therefore, it can be collected as used papers.

[0021]

Examples 2 to 5 and Comparative Examples 1 and 2

The polyvinyl alcohol resin having a carboxyl group and polyacrylate described in Tables 1 and 2 were used and evaluated in the same manner as Example 1. The result was shown in Table 3.

[0022]

[Table 1]

[0023]

[Table 2]

[0024]

[Table 3]

[0025]

[Effect of the Invention]

The release paper of the present invention comprises a base paper and a specific resin composition (a) applied thereon, and has excellent barrier property, which prevents a releasing agent from permeating into the paper and also has excellent releasing property. Furthermore, since the release paper of the present invention dissolves in water easily by the usual recycling process, it can be collected as used paper. Therefore, the release paper of the present invention is useful for a substrate of an adhesive label, heat sensitive label, adhesive tape and adhesive sheet.

TABLE 1  
Polyvinyl alcohol resin having a carboxyl group

	Content of carboxyl group (% by mole)	Viscosity of aqueous solution (mPa·s)	Content (part)
Example 1	1.0 (modified with maleic acid)	20	100
"	2.0 (modified with maleic acid)	40	100
"	1.0 (modified with maleic acid)	20	100
"	2.0 (modified with maleic acid)	20	100
"	1.0 (modified with itaconic acid)	20	100
Comparative Example 1	1.0 (modified with maleic acid)	20	100
"	0 (not modified)	20	100

TABLE 2  
Polyacrylate

	Kind	Content (part)
Example 1	Sodium polyacrylate (polymerization degree of 3,000)	2
" 2	Sodium polyacrylate (polymerization degree of 3,000)	5
" 3	Potassium polyacrylate (polymerization degree of 3,000)	2
" 4	Ammonium polyacrylate (polymerization degree of 3,000)	2
" 5	Sodium polyacrylate (polymerization degree of 10,000)	5
Comparative Example 1	---	0 (not compounded)
" 2	Sodium polyacrylate (polymerization degree of 3,000)	2

\* The content shown in Tables 1 and 2 corresponds to the content of polyacrylate based on 100 parts by weight of polyvinyl alcohol resin.



TABLE 3

Barrier property		Releasing property
Air permeability (sec)		
Example 1	6,000	○
" 2	17,700	○
" 3	5,800	○
" 4	7,700	○
" 5	8,300	○
Comparative Example 1	3,200	△
" 2	2,500	×

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-323793

(43) 公開日 平成11年(1999)11月26日

(51) Int. Cl.<sup>8</sup>  
D 2 1 H 27/00  
C 0 9 D 129/04  
133/02  
// C 0 9 J 7/00

識別記号

F I  
D 2 1 H 5/00 B  
C 0 9 D 129/04 B  
133/02  
C 0 9 J 7/00

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-152145

(22) 出願日 平成10年(1998)5月15日

(71) 出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社

大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号

梅田スカイビル タワーイースト

(72) 発明者 神田 泰治

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合

成化学工業株式会社中央研究所内

(72) 発明者 佐伯 大

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合

成化学工業株式会社中央研究所内

(54) 【発明の名称】 剥離紙

(57) 【要約】

【課題】 離型剤の浸透性を防ぐことができ、離型性やリサイクル性に優れた剥離紙を提供すること。

【解決手段】 基紙にカルボキシル基含有ポリビニルアルコール系樹脂およびポリアクリル酸塩を含有した樹脂組成物(a)を塗工してなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基紙にカルボキシル基含有ポリビニルアルコール系樹脂およびポリアクリル酸塩を含有する樹脂組成物(a)が塗工されてなることを特徴とする剥離紙。

【請求項2】 基紙にカルボキシル基含有ポリビニルアルコール系樹脂100重量部に対して、ポリアクリル酸塩を0.1~20重量部配合した樹脂組成物(a)が塗工されてなることを特徴とする剥離紙。

【請求項3】 カルボキシル基含有ポリビニルアルコール系樹脂中のカルボキシル基の含有量が0.1~10モル%であることを特徴とする請求項1または2記載の剥離紙。

【請求項4】 カルボキシル基含有ポリビニルアルコール系樹脂の40℃のせん断速度 $2.5 \times 10^3 \text{ s} \cdot \text{e} \cdot \text{c}^{-1}$ における10重量%の水溶液粘度が1~40 mPa・sであることを特徴とする請求項1~3いずれか記載の離型紙。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、剥離紙に関し、更に詳しくは、グラシン紙等を基紙とし、離型性、リサイクル性、(塗布される離型剤に対する)耐溶剤性に優れた剥離紙に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、剥離紙は、粘着ラベル、粘着テープ、粘着シート等の基材として多方面に利用されている。かかる剥離紙は、一般的には、基紙の表面に離型剤の層を設けた構成であり、通常はかかる離型剤が紙の中に浸透せずに基紙の表面で良好な離型剤の層を形成できるように、その界面にポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂層を設けたり、或いはポリビニルアルコール系樹脂、カルボキシメチルセルロース、ガゼイン、ポリ酢酸ビニルエマルジョン等のバリアー層を設けることが行われている。

【0003】

【発明が解決しようとする問題点】しかしながら、ポリオレフィン系樹脂層を設けた場合には、バリアー効果は十分であるが、最近の紙のリサイクルを考えると該樹脂の処理が大きな問題となる。一方、従来のポリビニルアルコール系樹脂等による層の場合には、リサイクル問題はクリアするもののバリアー性能が十分ではなく、リサイクル性とバリアー性を同時に満足するバリアー層が設けられ、更には離型性にも優れた剥離紙が望まれるところである。

【0004】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者がかかる事情に鑑みて鋭意検討した結果、基紙に、カルボキシル基含有ポリビニルアルコール系樹脂およびポリアクリル酸塩を含有する樹脂組成物(a)が塗工されてなる剥

離紙が上記の課題を解決することを見だし本発明を完成するに至った。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明を以下に詳しく説明する。本発明の剥離紙は、カルボキシル基含有ポリビニルアルコール系樹脂及びポリアクリル酸塩を含有してなる樹脂組成物(a)が基紙に塗工されてなるもので、かかるカルボキシル基含有ポリビニルアルコール系樹脂としては、カルボキシル基を含有しているポリビニルアルコール系樹脂であれば特に限定されず、その製造も特に限定されず、例えば、カルボキシル基を有する不飽和単量体及びビニルエステル系化合物より共重合体を得た後、該共重合体をケン化する方法、カルボキシル基を有するポリビニルアルコール系樹脂にオキシアルキレン基を有する単量体をグラフト重合させる方法等が挙げられるが、前者の方法が樹脂の製造面、性能面から実用的である。

【0006】以下、前者の方法について具体的に説明する。カルボキシル基を有する不飽和単量体としては、エチレン性不飽和ジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸、イタコン酸)、又はエチレン性不飽和カルボン酸モノエステル(マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル、イタコン酸モノアルキルエステル)、又はエチレン性不飽和ジカルボン酸ジエステル(マレイン酸ジアルキルエステル、フマル酸ジアルキルエステル、イタコン酸ジアルキルエステル)、又はエチレン性不飽和カルボン酸無水物(無水マレイン酸、無水イタコン酸)、あるいは(メタ)アクリル酸等の単量体、及びこれらの塩が挙げられ、エチレン性不飽和カルボン酸モノエステル又はその塩が好適に使用される。

【0007】また、ビニルエステル系化合物としては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、パーサティック酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等が単独又は併用で用いることができるが、酢酸ビニルが特に実用性が高い。

【0008】本発明においては、かかる重合の際に上記の如きカルボキシル基を有する単量体、ビニルエステル系化合物以外に、飽和カルボン酸のアリルエステル(ステアリン酸アリル、ラウリン酸アリル、ヤシ油脂脂肪酸アリル、オクチル酸アリル、酪酸アリル等)、 $\alpha$ -オレフィン(エチレン、プロピレン、 $\alpha$ -ヘキセン、 $\alpha$ -オクテン、 $\alpha$ -デセン、 $\alpha$ -ドデセン、 $\alpha$ -ヘキサデセン、 $\alpha$ -オクタデセン等)、アルキルビニルエーテル(プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、テトラデシルビニルエーテル、ヘキサデシルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル等)、アルキルアリルエーテル(プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、ヘキシルアリルエーテル、オクチルアリルエーテル、デシルア

リルエーテル、ドデシルアリルエーテル、テトラデシルアリルエーテル、ヘキサデシルアリルエーテル、オクタデシルアリルエーテル等)、更には、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アリルスルホン酸塩、エチレン性不飽和スルホン酸塩、スチレン、塩化ビニルなどの(ビニルエステルと)共重合しうる単量を50モル%以下存在せしめて重合を行なっても良い。共重合するに当たっては特に制限はなく、公知の重合方法が任意に用いられるが、普通メタノールあるいはエタノール等のアルコールを溶媒とする溶液重合が実施される。

【0009】かかる方法において単量の仕込み方法としては、まずビニルエステル系化合物の全量と前記カルボキシル基含有不飽和単量体の一部を仕込んで重合を開始し、残りの不飽和単量体を重合期間中に連続的に又は分割的に添加する方法、一括仕込みする方法等任意の手段を用いて良い。共重合反応は、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化アセチル、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイルなどの公知のラジカル重合触媒を用いて行なわれる。又反応温度は50℃～沸点程度の範囲から選択される。

【0010】上記の如くして得られた共重合体は、次にケン化されてカルボキシル基含有ポリビニルアルコール系樹脂となる。ケン化に当たっては、共重合体をアルコールや酢酸エステルまたはこれらの混合溶媒に溶解しアルカリ触媒の存在下に行なわれる。アルコールとしてはメタノール、エタノール、ブタノール等が挙げられ、また、酢酸エステルとしては酢酸メチル、酢酸エチル等が挙げられる。アルコール中の共重合体の濃度は20～50重量%の範囲から選ばれる。ケン化触媒としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムメチラート等のアルカリ金属の水酸化物やアルコラートの如きアルカリ触媒を用いることが必要である。かかる触媒の使用量はビニルエステル系化合物に対して1～100ミリモル当量にすることが必要である。

【0011】かかる場合、ケン化温度は特に制限はないが、通常は10～70℃、更には30～40℃の範囲から選ぶのが好ましい。反応は通常2～3時間にわたって行なわれ、好ましいケン化度は10～100モル%で、特に好ましくは50～100モル%、殊に好ましくは70～100モル%の範囲から選択される。尚、ビニルアルコール成分を含有させる場合は上記方法に限られるものではなく、例えばポリビニルアルコール(部分ケン化物、完全ケン化物)に酸化アルキレン類を後反応させる方法等も実施可能である。かくして、カルボキシル基含有ポリビニルアルコール系樹脂が得られるわけであるが、かかるカルボキシル基の含有量は0.1～10モル%が好ましく、更には0.5～5モル%で、かかるカルボキシル基の含有量が0.1モル%未満では塗布される

溶剤系の離型剤に対する耐溶剤性が低く、逆に10モル%を超えると塗工液とした時の溶解性が不良となって好ましくない。

【0012】また、本発明においては、カルボキシル基含有ポリビニルアルコール系樹脂の40℃のせん断速度 $2.5 \times 10^3 \text{ sec}^{-1}$ における10重量%の水溶液粘度が1～40mPa・s(更には5～30mPa・s)であることが好ましく、かかる水溶液粘度が1mPa・s未満では紙のバリエーション性が低下して離型剤の浸透量が多くなり、逆に40mPa・sを超えると塗工液の塗工性が低下して好ましくない。また、上記のカルボキシル基含有ポリビニルアルコール系樹脂と共に配合されるポリアクリル酸塩としては、ポリアクリル酸のナトリウム、カリウム、アンモニウム塩等を挙げることができ、またポリアクリル酸の重合度としては500～30000、更には1000～70000のものが好ましいが、これらに限定されるものではない。

【0013】本発明においては、上記の如きカルボキシル基含有ポリビニルアルコール系樹脂及びポリアクリル酸塩を含有する樹脂組成物(a)を用いるのであるが、かかるポリアクリル酸塩の配合量は、カルボキシル基含有ポリビニルアルコール系樹脂100重量部に対して、0.1～20重量部が好ましく、更には1～7重量部で、特に2～5重量部が好ましく、かかる配合量が0.1重量部未満では、配合効果に乏しく、逆に20重量部を超えると紙のバリエーション性が低下して離型剤の浸透量が多くなると同時にその上に塗布される離型剤との接着性が低下して好ましくない。

【0014】かかる樹脂組成物(a)を基紙に塗工するにあたっては、一般には水に溶解した塗工液として用いられるが、溶剤系でも使用可能である。溶剤の種類は、カルボキシル基含有ポリビニルアルコール系樹脂の特性、カルボキシル基含有ポリビニルアルコール系樹脂及び該ポリアクリル酸塩の配合割合等に応じて適宜選択すれば良い。例えば、比較的ケン化度の低いものはペースト状で得られるので重合又はケン化に用いた溶媒をそのまま用いても良いし、必要ならば溶媒置換を行なっても良い。

【0015】かかる塗工液の調製に当たっては特に制限はなく、要するに水(または溶剤)と上記の樹脂組成物(a)を混合すれば良い。濃度は適宜調節すれば良いが、特に好ましい樹脂組成物(a)の濃度は作業性等を考慮して、通常は0.1～20重量%、更には1～10重量%程度の範囲から選ばれる。また、本発明においては、かかる塗工液に、更に必要に応じてグリオキザール、エビクロルヒドリン、炭酸ジルコニウムアンモニウム、テトラ-n-ブチルチタネート、テトラ-n-イソプロピルチタネート、尿素樹脂等の耐水化剤、消泡剤、界面活性剤、防腐剤、防虫剤、防錆剤、増粘剤等の公知の添加剤を添加することもでき、又本発明の特徴を損な

わない範囲でならば他の紙加工剤、例えば、従来公知の他のポリビニルアルコール、澱粉、カルボキシメチルセルロース、アクリル系ラテックス、SBRラテックス等の樹脂も混合することができる。

【0016】かくして、かかる塗工液が基紙に塗工されるのであるが、塗工にあたっては、サイズプレスコート、ロールコーター法、エヤードクター法、ブレードコーター法、ゲートルールコーター法等の公知の任意の方法が採用され、その塗工量は、カルボキシル基含有ポリビニルアルコール系樹脂と親水基含有フッ素系化合物の合計量が0.1~10g/m<sup>2</sup>（固形分換算）、特に好ましくは0.5~5g/m<sup>2</sup>（同上）程度になるようにするのが適当である。また、基紙としては、特に限定されず、グラシン紙、セミグラシン紙、クラフト紙、和紙、上質紙、不織布等を挙げることができ、特にグラシン紙、セミグラシン紙が好適に用いられる。かくして基紙に樹脂組成物（a）の層が形成されるのであるが、通常はこの表面に離型剤の層が形成されて剥離紙となる。かかる離型剤としては、特に限定されず、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂等が用いられる。

【0017】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。尚、実施例中、「部」、「%」とあるのは、特にことわりのない限り重量基準を示す。

【0018】実施例1

【カルボキシル基含有ポリビニルアルコール系樹脂の調製】重合缶に酢酸ビニル500部、マレイン酸3.4部、メタノール85部を仕込んで、系内を攪拌下、窒素気流中で昇温して60℃で30分間還流後、アソビスイソブチロニトリルを酢酸ビニルに対して0.08モル%加え、マレイン酸のメタノール溶液を仕込み変性度が1.0モル%になるように滴下して6時間重合を行って反応終了後メタノール蒸気を吹き込んで未反応のモノマーを除去し、共重合体のメタノール溶液を得た。次いで、得られたメタノール溶液を40%にメタノールで希釈した。更に共重合体中の酢酸ビニルに対して水酸化ナトリウムを40ミリモル%加えてケン化して、得られたケン化物を濾過し、70℃で乾燥してカルボキシル基含有ポリビニルアルコール系樹脂（ケン化度94.0モル%）を得た。得られたカルボキシル基含有ポリビニルアルコール系樹脂の40℃のせん断速度2.5×10<sup>5</sup>c

\*20mPa・sであった。

【0019】上記のカルボキシル基含有ポリビニルアルコール系樹脂6.00部及びポリアクリル酸ナトリウム（重合度3000）0.12部（カルボキシル基含有ポリビニルアルコール系樹脂100部に対してポリアクリル酸ナトリウムが2部）を水93.88部に溶解させて塗工液とし、該塗工液を坪量65g/m<sup>2</sup>、透気度100秒のグラシン紙の片面に樹脂固形分で0.7g/m<sup>2</sup>になるように塗工し、円筒回転式ドライヤーにて105℃で2分間乾燥し、更にスーパーカレンダー（温度：80℃、線圧：40kg/cm）を通し、次いで、塗工・乾燥面に離型剤液（電子線硬化型無溶剤シリコン〔信越化学工業（株）製、「X-52-131」〕100部及び白金触媒30部）を固形分換算で1.0g/m<sup>2</sup>になるように塗工した後、電子線を照射して離型剤層を形成させて剥離紙を得た。

【0020】得られた剥離紙について、バリエーション（透気度）及び離型性の評価を以下の要領で行った。

（バリエーション）JIS P 8117の透気度に準拠して、王研式透気度試験器（旭精工（株）製）に試験片を固定し、100mlの空気が通過する時間（秒）を測定した。

（離型性）剥離紙の離型剤層表面にアクリル系エマルジョン粘着剤（日本カーバイド社製、「ニカゾール L-145」）を塗工量が25g/m<sup>2</sup>になるようにリバースロールコーターで塗工し、130℃で熱風乾燥した後、坪量65g/m<sup>2</sup>の上質紙を張り合わせて、標準状態で0.3m/minで剥離させた時の剥離強度（g/50mm）を測定して、以下のとおり評価した。

○ --- 100g/50mm未満

△ --- 100~200g/50mm未満

× --- 200g/50mm以上

また、得られた剥離紙は、通常のリサイクル作業により容易に水に溶解し、古紙として回収することも可能であった。

【0021】実施例2~5、比較例1~2

実施例1に準じて表1及び2に示される如きカルボキシル基含有ポリビニルアルコール系樹脂及びポリアクリル酸塩を用いて、同様に評価を行った。評価結果を表3に示す。

【0022】

【表1】

カルボキシル基含有ポリビニルアルコール系樹脂			
	カルボキシル基含有量(モル%)	水溶液粘度(mPa・s)	含有量(部)
実施例1	1.0(マレイン酸変性)	20	100
"	2.0( " )	40	100
"	1.0( " )	20	100
"	2.0( " )	20	100
"	1.0(イタコン酸変性)	20	100

7			8
比較例1	1.0 (マレイン酸変性)	20	100
" 2	0 (未変性)	20	100

【0023】

\* \* 【表2】

ポリアクリル酸塩

	種 類*	含有量 (部)
実施例1	ポリアクリル酸ナトリウム (重合度3000)	2
" 2	ポリアクリル酸ナトリウム (重合度3000)	5
" 3	ポリアクリル酸カリウム (重合度3000)	2
" 4	ポリアクリル酸アンモニウム (重合度3000)	2
" 5	ポリアクリル酸ナトリウム (重合度10000)	5
比較例1	---	0 (配合せず)
" 2	ポリアクリル酸ナトリウム (重合度3000)	2

注) 表1及び2のそれぞれの含有量はカルボキシル基含有ポリビニルアルコール

系樹脂100部に対するポリアクリル酸塩の含有量を表したものである。

【0024】

【表3】

	バリアー性 透気度 (秒)	離型性
実施例1	6000	○
" 2	17700	○
" 3	5800	○
" 4	7700	○
" 5	8300	○
比較例1	3200	△
" 2	2500	×

【発明の効果】本発明の剥離紙は、基紙に特定の樹脂組成物 (a) が塗工されているため、バリアー性が良好なため離型剤の浸透性を防ぐことができ、離型性も良好で、更には通常のリサイクル作業により容易に水に溶解し、古紙として回収することができ、粘着ラベル、感熱ラベル、粘着テープ、粘着シート等の基材として有用である。

20

【0025】

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**